

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 8 月 2 日 (02.08.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/086497 A1

(51) 国際特許分類:

D21H 17/67 (2006.01) D21H 19/10 (2006.01)
D21H 17/24 (2006.01) G03G 7/00 (2006.01)
D21H 17/45 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/051247

(22) 国際出願日: 2007 年 1 月 26 日 (26.01.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2006-017997 2006 年 1 月 26 日 (26.01.2006) JP
特願2006-050930 2006 年 2 月 27 日 (27.02.2006) JP
特願2006-050931 2006 年 2 月 27 日 (27.02.2006) JP
特願2006-064981 2006 年 3 月 10 日 (10.03.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP). ハリマ化成株式会社 (HARIMA CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の 4 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小野 克正 (ONO, Katsumasa) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 久津輪 幸二 (KUTSUWA, Koji) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 横原 知宏 (YOKOHARA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 野々村 文就 (NONOMURA, Fuminari) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 渡邊 誠幸 (WATANABE, Masayuki) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 紺屋本 博 (KOYAMOTO, Hiroshi)

[JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 茶谷 明伸 (CHATANI, Akinobu) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 木村 吉晴 (KIMURA, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の 4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 瀬崎 崇生 (SEZAKI, Takao) [JP/JP]; 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の 4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 児玉喜博, 外 (KODAMA, Yoshihiro et al.); 〒1010021 東京都千代田区外神田 2-17-2 延寿御茶ノ水ビル 3 F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PAPER CONTAINING PREAGGREGATED FILLER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 予備凝集填料を添加した紙とその製造方法

(57) Abstract: A paper which contains a preaggregated filler having an average particle diameter as determined by laser diffractometry of 10-80 μm and obtained by treating a filler with a combined acrylamide copolymer comprising (A) an anionic polysaccharide and (B) a cationic and/or ampholytic acrylamide copolymer, in such an amount that the paper has an ash content of 3-40 wt.% on a solid basis. This paper is satisfactory in paper strength including strength and stiffness, has high smoothness, and attains excellent print quality.

(57) 要約: (A) アニオン性多糖類と、(B) カチオン性及び/又は両性アクリルアミド系共重合体とからなる複合化アクリルアミド系共重合体を用いて填料を処理して得られた、レーザー回折法による平均粒子径が 10 ~ 80 μm の予備凝集填料を含有し、紙中灰分が 3 ~ 40 固形分重量% になるよう調整することによって、強度や剛度などの紙力が良好で、平滑度が高く印刷品質に優れた紙を提供する。

WO 2007/086497 A1

明 細 書

予備凝集填料を添加した紙とその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、新聞印刷用紙、クリア塗工印刷用紙、電子写真用転写紙、印刷用塗工紙等を含む、予備凝集填料を添加した紙とその製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来、紙には、いろいろな用途と種類が知られており、例えば、新聞印刷用紙、クリア塗工印刷用紙、電子写真用転写紙、印刷用塗工紙等が例示できる。

- [0003] 新聞印刷用紙では、高速大量印刷に耐えうることが最重要品質であり、断紙に係する引張り強さに対する要求は極めて厳しい。特に、近年の新聞印刷用紙の軽量化や脱墨パルプ等の古紙パルプ高配合化などにより、紙力低下の傾向にある。

また、大量印刷を短時間で行うため紙粉堆積による印面カスレなどの問題も重要視される。最近では、これらの走行性に関係する品質に加えて、カラーページの増加によって印刷品質への要求が年々厳しくなっている。

最近の新聞印刷用紙に関する新技術として、新聞印刷用紙の中性抄造がある。酸性新聞用紙と同等以上の強度、不透明度、樹脂歩留、耐オフセット印刷版摩耗性の中性新聞用紙の提供を課題として、5～15重量%の炭酸カルシウムを填料として含有する中性新聞用紙とその製造方法が開示されている。しかし、炭酸カルシウムの増添による紙の強度の低下については、有効な対策手段が述べられていない(特許文献1参照)。炭酸カルシウム等の填料を多く内添させた紙では、相対的にパルプ配合率が低下し、填料がパルプ繊維間の水素結合を阻害するため、紙力が急激に低下しやすい。

- [0004] 原紙に表面紙力剤などを主成分とする透明な塗布液を塗工したクリア塗工印刷用紙や原紙上に顔料と接着剤とを主成分とする塗工層を設けた印刷用塗工紙では、オフセット印刷機で使用されることが多く、オフセット印刷機での使用に耐えうることが最重要品質であり、紙粉トラブルに関係する表面強度や層間剥離に関係する層間強度に対する要求は極めて厳しい。そのうえ、近年の高填料化、古紙パルプ高配合化に

より、紙の強度は低下する傾向にある。

例えば、クリア塗工印刷用紙の印面を向上させるためには、紙中灰分を上昇させることが有効である。紙中灰分の上昇は、原紙の平滑性を向上させる効果をもたらすが、高灰分化によってオフセット印刷機内で発生する紙粉が多くなってしまうたり、層間強度の低下により層間剥離のトラブルが多くなる問題がある。また、印刷用塗工紙では、原紙の層間強度が低下すると、熱によってインキを乾燥するヒートセット型オフセット輪転機において、ブリストア（内部の水分蒸発によって押し上げられ部分的に膨らむ現象）が発生する一因となる。

[0005] 電子写真用転写紙もクリア塗工印刷用紙や印刷用塗工紙と同様に、高填料化、古紙パルプ高配合化によって、紙の強度低下が起こり、コピー搬送時にピールと呼ばれる層間剥離現象が起こる場合があった。

また、電子写真用転写紙では電子写真印刷方式で印字される複写機やレーザービームプリンタ等の使用に耐えうることが最重要品質であり、ジャムトラブルに関するコピー後カールや曲げこわさに対する要求は極めて厳しい。また、最近では長時間印字を行うことが増えてきているため、紙粉堆積による画像不良等の問題も重要視されている。

電子写真用転写紙の印面を向上させるためには、クリア塗工印刷用紙と同様に紙中灰分を上昇させることが有効である。紙中灰分の上昇は、平滑性の向上やコピー後カールを小さくする効果ももたらすが、電子写真用転写紙では、高灰分化によって紙力、特に層間強度が低下してコピー搬送時のピールが多発することや、コピー機内で発生する紙粉が多くなったり、曲げこわさの低下によりジャムトラブルが多くなる問題点がある。

[0006] 填料を紙中に多く留まらせ、かつ紙力の低下を少なく抑える技術として、填料を予備凝集させ、この凝集物を紙料へ添加する次のような技術がある。例えば、安価な一般の粒度の細かい白色顔料を用いて、比散乱係数の増加を効率良く行わせ、しかも紙層への歩留が良好で紙力や剛度低下の少ない紙の製造方法の提供を課題として、屈折率1.45～1.65の顔料の基本粒子を凝集させて、内部空隙を多数形成するようにした前記顔料の凝集粒子をパルプスラリーに添加して、抄造することを特徴と

する紙の製造方法が開示されており、該顔料として炭酸カルシウム、カオリン、無水硫酸カルシウム、石膏、亜硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、珪藻土が例示され、凝集方法として酸、塩基によるpH調整、硫酸アルミニウム等の無機凝集剤、有機高分子凝集剤の添加が示されている。しかし、この技術は内部空隙の孔径が $0.1\mu\text{m}$ 以上で、かつできるだけ $0.1\mu\text{m}$ に近い大きさの内部空隙を多数形成するように調整するものであり、この調整は難しい(特許文献2参照)。

[0007] 次に安価な炭酸カルシウムを使用し、不透明度を効率よく向上させ、しかも紙層への歩留が良好で、紙力や剛度の低下が少ない填料入り紙製品及びその製造法の提供を課題として、主としてパルプ及び炭酸カルシウムからなる紙製品において、前記炭酸カルシウム粒子直径 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ の粒子を凝集させ、凝集粒子を乾燥パルプに対して5～80重量%含有する填料入り紙製品とその製造方法が開示され、凝集方法として酸、塩基によるpH調整、硫酸アルミニウム等の無機凝集剤、有機高分子凝集剤の添加が示されている。しかし、この技術では凝集粒子径を安定化させるために脱水乾燥を行う必要があり、実用的ではない(特許文献3参照)。

[0008] 重質炭酸カルシウムを抄紙用填料として用いる際に生じる抄紙機のワイヤー摩耗を大幅に改善した抄紙法の提供を課題として、抄紙用填料として重質炭酸カルシウムを用いる抄紙方法において、該重質炭酸カルシウムを予めカチオン変性澱粉水溶液と混合した後、紙料中に添加する抄紙方法が開示されている(特許文献4参照)。

主としてパルプおよび炭酸カルシウム填料からなる紙を製造する方法において、凝集剤としてカチオン化澱粉およびカチオン化グアーガムを使用して該填料を凝集させ、あるいは硫酸アルミニウムやポリ塩化アルミニウムなどの無機凝集剤を使用して該填料を凝集させた後にカチオン化澱粉およびカチオン化グアーガムを使用してさらに凝集させ、該凝集粒子を紙中に1～50重量%添加する填料内添紙の製造方法が開示されている。しかし、単一のイオン性薬剤を用いるため、処理系の電荷バランスが処理剤量のみで決まり、電荷バランス的に処理の最適条件の範囲は狭くなり、その条件から外れた場合には、処理剤の填料への吸着効率が悪くなる問題がある(特許文献5参照)。

[0009] また、碎木パルプや再生パルプなどの低等級パルプを全パルプ中に30%以上含

む完成紙料(特に新聞用紙用完成紙料)に予備凝集填料を添加する紙の製造方法が開示されている。填料としてはクレイ、チャイナクレイ、リトポン、硫酸塩フィラー、チタン顔料、二酸化チタン、サチンホワイト、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏、白亜などが挙げられており、凝集剤としては水溶性ビニルポリマー、ガム、硫酸アルミニウム、マンノガラクトン、アニオン系澱粉誘導体、カチオン系澱粉誘導体が挙げられている。しかし、紙の強度を十分に満たす手段や、填料凝集による表面強度低下に対する有効な手段の記述がない(特許文献6参照)。

[0010] また、高填料化による紙力低下を抑制するために、澱粉やポリアクリルアミド(以下、PAMと略す)等の紙力増強剤などの薬品が使用されるが、大きな紙力向上効果を得るためには薬品の添加量を多くする必要があり、汚れ等の問題が発生する。

また、アニオン性多糖類と、カチオン性及び／又は両性アクリルアミド系共重合体とからなる複合化アクリルアミド共重合体(複合化PAM)で填料を被覆処理した被覆化填料を含有する填料内添紙が知られている(特許文献7参照)。しかし、高灰分とした場合の紙力は十分とはいえず、印刷面感の点でも満足のいく品質が得られていない。

[0011] 特許文献1:特許第2889159号公報

特許文献2:特開昭54-050605号公報

特許文献3:特開昭54-116405号公報

特許文献4:特開昭60-119299号公報

特許文献5:特開平10-060794号公報

特許文献6:特開2000-129589号公報

特許文献7:国際公開WO2006/100996号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 従来技術によれば、紙の強度を十分に満たす手段や、填料凝集による表面強度低下に対する有効な手段はなく、高填料化による紙力低下を抑制するために、澱粉やポリアクリルアミド(以下、PAMと略す)等の紙力増強剤などの薬品が使用されるが、大きな紙力向上効果を得るためには薬品の添加量を多くする必要があり、汚れ等の

問題があった。

そこで、本発明では、上記問題点に鑑み、剛度と強度が良好で平滑度が高い紙を提供することを課題とする。また、本発明では、オフセット印刷時に断紙や紙粉発生が少なく、印刷品質に優れ、紙力向上によってオフセット印刷機の使用時に層間剥離や紙粉発生が少なく、さらには、剛度、紙力が向上し、コピー搬送時にジャムトラブルやピールの発生がなく紙粉発生がなく、且つ、コピー機又はレーザービームプリンタでの使用時に紙粉発生が少ない電子写真用転写紙で、オフセット印刷機での印刷時にプリスターや紙粉発生が少なく、更に平滑度が高く印刷品質の良好な印刷用塗工紙が提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明は、強度や剛度などの紙力が良好で、平滑度が高く印刷品質に優れた紙を提供することを目的の一つとする。

上記目的を達成する本発明の一態様によれば、(A)アニオン性多糖類と、(B)カチオン性及び／又は両性アクリルアミド系共重合体とからなる複合化アクリルアミド系共重合体を用いて填料を処理して得られた、レーザー回折法による平均粒子径が10～80 μm の予備凝集填料を含有し、紙中灰分として3～40固形分重量％である紙が提供される。

- [0014] 又、他の一態様では、(A)アニオン性多糖類と、(B)カチオン性及び／又は両性アクリルアミド系共重合体とからなる複合化アクリルアミド系共重合体を用いて填料を処理して得られた、レーザー回折法による平均粒子径が10～80 μm の予備凝集填料を含有し、紙中灰分として3～40固形分重量％である紙の上に表面処理剤を塗工して得られるオフセット印刷用中性新聞紙が提供される。この態様によれば、オフセット印刷時に断紙や紙粉発生が少なく、更に印刷品質に優れる中性新聞印刷用紙を提供することができる。

又、他の一態様では、(A)アニオン性多糖類と、(B)カチオン性及び／又は両性アクリルアミド系共重合体とからなる複合化アクリルアミド系共重合体を用いて填料を処理して得られた、レーザー回折法による平均粒子径が10～80 μm の予備凝集填料を含有し、紙中灰分として3～40固形分重量％である紙の上に表面処理剤を塗工し

て得られるクリア塗工印刷用紙が提供される。この態様によれば、紙力向上によってオフセット印刷機の使用時に層間剥離や紙粉発生が少なく、印刷品質に優れるクリア塗工印刷用紙を提供することができる。

又、更に他の一態様では、(A)アニオン性多糖類と、(B)カチオン性及び／又は両性アクリルアミド系共重合体とからなる複合化アクリルアミド系共重合体を用いて填料を処理して得られた、レーザー回折法による平均粒子径が $10\sim 80\mu\text{m}$ の予備凝集填料を含有し、紙中灰分として $3\sim 40$ 固形分重量％である電子写真用転写紙を提供する。この態様によれば、剛度、紙力が向上し、コピー搬送時にジャムトラブルやピールの発生がなく紙粉発生がなく、且つ、コピー機又はレーザービームプリンタでの使用時に紙粉発生が少ない電子写真用転写紙が提供される。

又、更に他の一態様では、(A)アニオン性多糖類と、(B)カチオン性及び／又は両性アクリルアミド系共重合体とからなる複合化アクリルアミド系共重合体を用いて填料を処理して得られた、レーザー回折法による平均粒子径が $10\sim 80\mu\text{m}$ の予備凝集填料を含有し、紙中灰分として $3\sim 40$ 固形分重量％含有である紙の上に、顔料および接着剤を含有する塗工層を設けて得られる印刷塗工紙を提供する。この態様によれば、オフセット印刷機での印刷時にブリストアや紙粉発生が少なく、更に平滑度が高く印刷品質の良好な印刷用塗工紙が提供される。

発明の効果

- [0015] 本発明で得られる(A)アニオン性多糖類と、(B)カチオン性及び／又は両性アクリルアミド系共重合体とからなる複合化アクリルアミド系共重合体を用いて填料を処理して得られた、レーザー回折法による平均粒子径が $10\sim 80\mu\text{m}$ の予備凝集填料を含有し、紙中灰分として $3\sim 40$ 固形分重量％である紙の上に表面塗工剤を塗工して得られるオフセット印刷用中性新聞紙は、オフセット印刷時に断紙や紙粉発生が少なく、印刷品質に優れる中性新聞印刷用紙を提供でき、また、紙力向上によってオフセット印刷機の使用時に層間剥離や紙粉発生が少なく、さらには、剛度、紙力が向上し、コピー搬送時にジャムトラブルやピールの発生がなく紙粉発生がなく、且つ、コピー機又はレーザービームプリンタでの使用時に紙粉発生が少ない電子写真用転写紙でもあり、オフセット印刷機での印刷時にブリストアや紙粉発生が少なく、更に

平滑度が高く印刷品質の良好な印刷用塗工紙が提供すること可能である。

発明を実施するための最良の形態

[0016] (パルプ原料)

本発明で製造される紙のパルプ原料としては、特に限定されるものではなく、グランドパルプ(GP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)、ケミサーモメカニカルパルプ(CTMP)、脱墨パルプ(DIP)、針葉樹クラフトパルプ(NKP)など、抄紙原料として一般的に使用されているものであればよい。これらのパルプは単独あるいは混合して使用することができる。

[0017] (予備凝集填料)

本発明者らは、填料と処理剤との組み合わせについて検討した結果、填料と組み合わせる処理剤は(A)アニオン性多糖類と、(B)カチオン性及び／又は両性アクリルアミド系共重合体(以下、PAMと記述する)とからなる複合化アクリルアミド系共重合体(以下、複合化PAMと記述する)が最適であることを見出した。その理由としては、複合化PAMは、イオン性及びポリマー構造面で異なる特性を有する(A)アニオン性多糖類と、(B)カチオン性又は両性PAMからなり、当該多糖類のアニオン性で高分子量の広がり構造と、PAMのカチオン性及び親水的な特性によって、両者の特性を併せ持つポリイオンコンプレックスを形成するため、填料粒子に対する適度な凝集効果とパルプスラリーへの高い親和性を発揮することができるためであると考えられる。予備凝集填料を紙料に添加する方法では、予め填料を凝集させているため、紙料中のアニオン性物質の影響を受けにくく、填料の歩留が大きく改善される。

[0018] また、複合化PAMで処理した填料を含有するパルプスラリーにカチオン化澱粉やPAM系の紙力増強剤などの内添薬品を添加する場合、填料と薬品のそれぞれの効果を阻害することなく相乗的な効果が働くため、より少ない薬品量で大きな紙力向上効果が得られる。

すなわち、電荷特性の異なる特性の2成分を組み合わせた複合化PAMで填料を処理した被覆化填料は適度の凝集効果があつて、パルプスラリーとの親和性に優れ、あるいはパルプスラリーに内添される薬品との相性が良いため、高填料内添紙において少ない薬品量(例えば原紙に対して0.01～0.6重量%程度)でも大きな紙力

増強効果を発揮することが可能である。

[0019] ・填料

予備凝集用の填料は公知のものを任意で使用でき、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、クレー、焼成クレー、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、デラミカオリン、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、非晶質シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛などの無機填料、尿素－ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、微小中空粒子などを1種類以上使用することができ、好ましくは炭酸カルシウム、更に好ましくは軽質炭酸カルシウムであり、より適度な凝集効果とパルプスラリーへの高い親和性をさらに発揮することができる。

更に軽質炭酸カルシウムの形状は、ロゼッタ型、紡錘型、柱状型が好ましい。填料の平均粒子径は $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ ($0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ を含む)、比表面積は $3 \sim 20 \text{m}^2$ ($5 \sim 12 \text{m}^2$ を含む)が好ましい。

[0020] ・平均粒子径

予備凝集填料の平均粒子径は特に紙の強度と紙粉量に影響し、平均粒子径は例えば $10 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは $20 \sim 60 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $25 \sim 55 \mu\text{m}$ である。凝集の程度が弱く平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ 未満のときには、紙の強度は低くなり、反対に凝集の程度が強く平均粒子径が $80 \mu\text{m}$ を超えるとときには、紙の強度は問題ないが、白色度が低下したり、紙粉量が多くなる場合がある。なお、本発明でいう平均粒子径は、レーザー回折法により測定される値である。

[0021] ・処理剤

本発明の複合化PAMは、(A)アニオン性多糖類と、(B)カチオン性及び／又は両性PAMとからなる。この場合、成分(B)からアニオン性PAMは排除される。

上記アニオン性多糖類(A)としては、酸置換基として、例えば、カルボキシル基、スルフェート基又はスルホネート基が導入されたデンプン類、アルギン酸類、セルロース類、ガム類などの誘導体を単用又は併用できる。アニオン性多糖類の具体的な製造方法としては、各種多糖類にクロロ酢酸などのアニオン化剤を作用させることで、カルボキシル基等を有する多糖類を製造できる。アニオン性多糖類の市販品としては、

カルボキシメチルセルロース類(カルボキシメチルセルロース及びその塩;以下、CMCという)、アルギン酸類(アルギン酸及びその塩)、キサンタンガム、カルボキシメチルグアーガム、リン酸化グアーガム、カルボキシメチルデンプン、リン酸デンプンなどがある。本発明においては、当該アニオン性多糖類としてはCMC、アルギン酸類が好ましい。

- [0022] 上記成分(B)のうちの両性アクリルアミド系共重合体(便宜上、両性PAMという)は、(a)(メタ)アクリルアミドと、(b)カチオン性モノマーと、(c)アニオン性モノマーを構成成分とするものが挙げられる(共重合体の平均分子量は例えば20万～400万)。

上記(メタ)アクリルアミド(a)としては、アクリルアミド(AMと略す)及び／又はメタクリルアミドが挙げられる。

上記カチオン性モノマー(b)は、1～3級アミノ基含有(メタ)アクリルアミド、1～3級アミノ基含有(メタ)アクリレート、4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリルアミド、4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート、ジアルリルジアルキルアンモニウムハライドを始めとして、分子内にカチオン性基を1個乃至複数個有するものであり、例えば、4級アンモニウム塩基含有モノマーでは、下記の一般式(1)で示される化合物が代表例である。

- [0023]
$$[\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{CO}-\text{A}-\text{R}_2-\text{N}^+(\text{R}_3)(\text{R}_4)(\text{R}_5)]\text{X}^-\cdots(1)$$

(式(1)中、 R_1 はH又は CH_3 ; R_2 は $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ アルキレン基; R_3 、 R_4 、 R_5 はH、 $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ アルキル基、ベンジル基、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$ であり、夫々同一又は異なっても良い; AはO又はNHである。; Xはハロゲン、アルキルスルフェートなどのアニオン。)

- [0024] このカチオン性モノマー(b)としては、1～3級アミノ基含有(メタ)アクリルアミド、1～3級アミノ基含有(メタ)アクリレート、4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリルアミド、4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレートが好ましい。

上記1～2級アミノ基含有(メタ)アクリルアミドは、アミノエチル(メタ)アクリルアミドなどの1級アミノ基含有(メタ)アクリルアミド、或は、メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、*t*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドなどの2級アミノ基含有(メタ)アクリルアミドである。また、上記3級アミノ基含有(メタ)アクリルアミドは、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(

メタ)アクリルアミド(ジメチルアミノプロピルアクリルアミドはDMPAAと略す)、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドを代表例とする。

- [0025] 上記1～2級アミノ基含有(メタ)アクリレートは、アミノエチル(メタ)アクリレートなどの1級アミノ基含有(メタ)アクリレート、或は、メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの2級アミノ基含有(メタ)アクリレートである。また、上記3級アミノ基含有(メタ)アクリレートは、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート(ジメチルアミノエチルメタクリレートはDMと略す)、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなどのジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートを代表例とする。

上記4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリルアミド、又は4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレートは、3級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリルアミド、又は3級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレートを塩化メチル、塩化ベンジル、硫酸メチル、エピクロロヒドリンなどの4級化剤を用いたモノ4級塩基含有モノマーであり、アクリルアミドプロピルベンジルジメチルアンモニウムクロリド、メタクリロイロキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロリド(DMBQと略す)、アクリロイロキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、(メタ)アクリロイルアミノエチルトリメチルアンモニウムクロリド、(メタ)アクリロイルアミノエチルトリエチルアンモニウムクロリド、(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、(メタ)アクリロイロキシエチルトリエチルアンモニウムクロリドなどが挙げられる。

- [0026] また、カチオン性モノマー(b)としては、高分子量化を図る見地から、分子内に2個の4級アンモニウム塩基を有するビス4級塩基含有モノマーを使用できる。具体的には、2個の4級アンモニウム塩基を有するビス4級塩基含有(メタ)アクリルアミド、或はビス4級塩基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。ビス4級塩基含有(メタ)アクリルアミドの例としては、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドに、1-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドを反応させて得られるビス4級塩基含有(メタ)アクリルアミド(DMAPAA-Q2と略す)がある。このDMPAA-Q2は、上記カチオン性モノ

マーの一般式(1)において、 $R_1=H$ 、 R_2 =プロピレン基、 $A=NH$ 、 R_3 と R_4 は各メチル基、 $R_5=CH_2CH(OH)CH_2N^+(CH_3)_3C^-$ 、 X =塩素に相当する化合物である。

一方、前記4級アンモニウム塩基含有のカチオン性モノマー(b)に属するジアルキルジアルキルアンモニウムハライドは、例えば、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリドである。

[0027] 前記両性PAMの構成単位であるアニオン性モノマー(c)は、 α 、 β -不飽和カルボン酸類、 α 、 β -不飽和スルホン酸類等である。

上記不飽和カルボン酸類は(メタ)アクリル酸(アクリル酸はAAと略す)、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸(IAと略す)、(無水)シトラコン酸、そのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩などである。

上記不飽和スルホン酸類は、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、その塩などである。

[0028] また、両性PAMにおいては、上記成分(a)～(c)に、さらに架橋性モノマー(d)及び／又は連鎖移動剤(e)を使用して、共重合体に分岐架橋構造を持たせることができる((d)は共重合体に対して0.02～0.5重量%程度、(e)は共重合体に対して0.1～1.5重量%程度)。

上記架橋モノマー(d)は共重合体の分子量を増し、多糖類やパルプとの相互作用を増加させるために寄与し、メチレンビスアクリルアミド(MBAMと略す)、エチレンビス(メタ)アクリルアミドなどのビス(メタ)アクリルアミド類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのジ(メタ)アクリレート類、ジメチルアクリルアミド(DMAMと略す)、メタクリロニトリルなどを使用できる。

上記連鎖移動剤は共重合体の粘度の増大を抑制し、分岐構造を増して分子量を調整する作用をし、イソプロピルアルコール(IPAと略す)、メタリルスルホン酸ナトリウム(SMSと略す)、アリルスルホン酸ナトリウム(SASと略す)、n-ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、チオグリコール酸等のメルカプタン類などの公知の連鎖移動剤が使用できる。

さらに、上記両性PAMでは必要に応じて、他のモノマーとして、アクリロニトリルなど

のノニオン系モノマーを使用しても差し支えない。

[0029] 両性PAMの構成成分(a)～(c)は夫々単用又は併用できる。

上記両性PAMにおける成分(a)～(c)の含有量は任意であって、特には制限されないが、共重合体に対する(メタ)アクリルアミド(a)の含有量は65～98.8モル%、カチオン性モノマー(b)は1～20モル%、アニオン性モノマー(c)は0.2～15モル%が好ましい。

[0030] 一方、成分(B)のうちのカチオン性アクリルアミド系共重合体(便宜上、カチオン性PAMという)は、(メタ)アクリルアミド(a)とカチオン性モノマー(b)を構成成分とするものが挙げられる(共重合体の平均分子量は例えば20万～400万)。

これらの(メタ)アクリルアミド(a)とカチオン性モノマー(b)は、上記両性PAMの構成モノマー成分として列挙した該当成分が同様に使用できる。

[0031] また、当該カチオン性PAMにおいても、上記成分(a)と(b)に、さらに、上記架橋性モノマー(d)及び／又は上記連鎖移動剤(e)を使用して、共重合体に分岐架橋構造を持たせるようにしても良い。さらに、このカチオン性PAMでは必要に応じて、他のモノマーとして、アクリロニトリルなどのノニオン系モノマーを使用しても差し支えない。

さらに、当該カチオン性PAMの構成成分(a)と(b)を夫々単用又は併用できる点は、前記両性PAMの場合と同じである。

上記カチオン性PAMにおける成分(a)と(b)の含有量は任意であって、特には制限されないが、共重合体に対する(メタ)アクリルアミドの含有量は85～99モル%、カチオン性モノマー(b)は1～15モル%が好ましい。

[0032] 複合化PAMは、成分(A)と(B)を(例えば水に溶解し)混合して調製するか、成分(A)の存在下で成分(B)の構成モノマーを重合反応させて製造する。

上記混合方式での成分の組み合わせは次の(1)～(3)の通りである。

(1)アニオン性多糖類と両性PAM

(2)アニオン性多糖類とカチオン性PAM

(3)アニオン性多糖類と両性PAMとカチオン性PAM

[0033] 上記成分(A)と成分(B)を混合することで、多糖類の有するアニオン性で高分子量の広がり構造と、アクリルアミド系共重合体のカチオン性及び親水的な特性とを兼備

するポリイオンコンプレックスが形成される。

一方、上記重合方式のように、構成モノマーを共重合反応して成分(B)を製造する際に成分(A)を共存させて複合化PAMを製造することもできる。

即ち、両性又はカチオン性PAMを製造する際の構成モノマーは、前述した通り、(a)アクリルアミド、(b)カチオン性モノマー、(c)アニオン性モノマーであるが、これらの構成モノマーをアニオン性多糖類の存在下で共重合反応させると、生成した両性又はカチオン性PAMの中にアニオン性多糖類が混在した状態になり、両者でポリイオンコンプレックスを形成することになる。

換言すると、本発明の複合化PAMは、カチオン性又は両性PAMを共重合反応して製造するに際して、アニオン性多糖類(A)を共重合反応前に添加しても良いし、共重合反応の後で添加しても差し支えなく、成分(A)と(B)の間でポリイオンコンプレックスを形成すれば良い。

[0034] 本発明の複合化PAMを製造するに際して、成分(A)と成分(B)の混合比率(重量比)は、 $A/B=2/98 \sim 45/55$ が好ましく、 $4/96 \sim 30/70$ がより好ましく、 $10/90 \sim 20/80$ がさらに好ましい。

アニオン性多糖類(A)が45重量%より多くなると、アニオンが過剰になって填料への吸着率が低下して、被覆化填料の粒子径が適正に増大せず、歩留りも低下する恐れがある。電荷特性の異なる2種の複合が本発明の特徴であるため、アニオン性多糖類(A)が2重量%より少なくなると、この複合化の効果が低減する。

[0035] ・製造方法

処理剤の量は凝集される填料に対して例えば0.1～3.0固形分重量%とすることで、凝集填料の粒径を10～80 μm に調整しやすく、また凝集填料が抄紙機内で壊れ難くその形状を維持しやすい。処理剤の量が填料の0.1固形分重量%以下であると、凝集填料の平均粒子径は10 μm より小さくなりやすく、紙力向上効果が得られ難い。一方、3.0固形分重量%以上添加してもそれ以上の紙力向上効果が十分得られず、また薬品使用コストが増加し、実用的には好ましくない。

予備凝集填料は水分散系で処理剤と填料を混合することで生成することができる。具体的には、予備凝集填料を製造する方法には、成分(A)と成分(B)によって予め

調整した複合化PAMの液を填料スラリーに添加することが望ましいが、成分(A)と成分(B)の2液を別々に填料スラリーに添加しても差し支えない。

[0036] (予備凝集填料を添加した紙)

該予備凝集填料は、パルプ原料に添加される。抄紙工程では各種のパルプが混合されるミキサー以後、ヘッドボックス以前に添加されることが好ましい。ヘッドボックスへ添加することが最適である。

・添加割合

本発明の紙中の該予備凝集填料の率は、3～40固形分重量%である。好ましくは5～30固形分重量%、更に好ましくは7～25固形分重量%である。3固形分重量%未満では、填料の歩留まりは良好で、オフセット輪転機での断紙や層間剥離、紙粉も問題なく、電子写真方式のコピー機、レーザービームプリンタでのジャム(紙詰まり)や紙粉も問題ないが、不透明度が十分ではないため裏抜けが大きく、平滑度が低い。ため印面は優れないという問題が生じ易い。40固形分重量%を超えると、パルプ繊維分が少ないため填料の歩留まりが低下してしまい、また紙粉量も多く問題となりやすい。また、紙中灰分としては、3～40固形分重量%が好ましい。紙中灰分は、添加される填料に由来するものの他、DIP等のパルプ原料などによって持ち込まれるものもある。本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で上記のような処理をしない填料を加えても良い。このような填料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、クレー、水和珪酸、ホワイトカーボン、酸化チタン、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。なお、本発明においては、紙中灰分の50%以上は予備凝集填料に基づくものであることが好ましい。より好ましくは70%以上である。

[0037] また、特にクリア塗工印刷用紙では、該予備凝集填料率は、例えば5～40固形分重量%である。好ましくは7～35固形分重量%、更に好ましくは10～30固形分重量%である。5固形分重量%未満では、填料の歩留まりは良好でオフセット印刷機での層間剥離や紙粉の問題はないが、不透明度が十分ではないため裏抜けが大きく、平滑度が低い。ため印面は優れないという問題が生じ易い。40固形分重量%を超えると、紙粉量が多く問題となり易い。

[0038] ・抄紙方法

本発明の紙を抄造するために用いられる抄紙機は、紙の2面性を抑制する意味で、両面脱水機構を有しているギャップフォーマー、ハイブリッドフォーマー、オントップフォーマーなどが望ましいが、これに限定されるものではない。プレス、カレンダーなどは通常の操業範囲内の条件で処理を行えば良い。

[0039] ・表面処理剤

本発明においては、上記の予備凝集填料を添加した紙を原紙として、その上に表面処理剤を塗工しても良い。オフセット印刷用中性新聞用紙やクリア塗工印刷用紙、電子写真用転写紙の製造の場合は、表面処理剤の外添塗工により表面強度を強化することができる。印刷用塗工紙においても、原紙上に塗工層を設ける前に表面処理剤を塗工することにより、塗工層の原紙への浸透を抑制することができる。

表面処理剤として塗工する薬剤は、生澱粉、酸化澱粉、エステル化澱粉、カチオン化澱粉、熱変性澱粉、酵素変性澱粉、アルデヒド化澱粉、ヒドロキシエチル化澱粉等の変性澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、カルボキシル変性ポリビニルアルコール等の変性アルコール、スチレンブタジエン共重合体、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミド等を単独又は併用する(以下、これらを「表面紙力剤」と称する)。その中でも表面強度向上効果に優れるヒドロキシエチル化澱粉の塗工が最も好ましい。表面紙力剤の塗布量(固形分)としては、 $0.05 \sim 2 \text{ g/m}^2$ 程度である。

[0040] また、表面処理剤として塗工する薬剤は前記の薬剤以外に、スチレンアクリル酸、スチレンマレイン酸、オレフィン系化合物等一般的な表面サイズ剤を併用塗工することができるが、サイズ剤のイオン性がカチオン性であることで非常に良好な表面強度を得られることを見出した。炭酸カルシウムが填料として使用される中性抄造系ではカチオン性を示す硫酸バンドの使用量が少ないことから、カチオン性の表面サイズの方がより紙の表面付近に留まり、紙のサイズ性が向上する。サイズ性が向上すれば、オフセット印刷時に水のしみ込みが少なくなるため、表面強度をより高く維持できる。

このようなカチオン性表面サイズ剤としては、例えば、スチレン系モノマーを主成分とする水溶性の共重合体(国際公開WO2005/003457号公報記載)、親油性の有機溶剤を使用し連鎖移動剤の存在下で重合反応させた共重合体(特開2005-248338号公報記載)、連鎖移動剤の存在下に有機溶剤中で溶液重合する、C1～C4のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートの主成分とする共重合体(特開2006-161259号公報記載)、連鎖移動剤の存在下に高沸点有機溶剤中で溶液重合する、C6～C18のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートの主成分とする共重合体(特開2006-322093号公報記載)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。表面サイズ剤の塗布量(固形分)としては、0.01～0.2g/m²程度である。また、表面紙力剤と表面サイズ剤を含有する表面処理剤を原紙に塗工する場合、表面紙力剤と表面サイズ剤との混合比率は公知の範囲で調整すればよく特に限定はないが、表面紙力剤100部に対して表面サイズ剤1～30部が適当であり、好ましくは1～20部、さらに好ましくは1～15部である。

[0041] また、電子写真用転写紙の場合では、電気抵抗性をコントロールするために、塩化ナトリウムや硫酸ナトリウム、塩化カリウム等の無機導電剤やジメチルアミノエチルメタアクリレート等の有機導電剤を外添で塗工することができるが、その場合の塗工剤や塗工量は適宜調製される。通常、塗布量(固形分)としては0.5～4g/m²程度である。

[0042] 本発明の原紙に表面処理剤を塗工する装置はブレードコーター、ゲートロールコーター、サイズプレスコーター等公用のものであれば良く、特に限定はない。好ましい方法として、新聞抄紙機ではゲートロールコーター、クリア塗工印刷用紙や電子写真用転写紙にはシムサイザーやゲートロールサイズプレス等のフィルム転写型が挙げられる。

[0043] ・内添薬品

本発明の紙において、パルプや填料以外の内添薬品としては、アルキルケテンダイマー系サイズ剤、アルケニル無水コハク酸系サイズ剤、中性ロジンサイズ剤等の中性サイズ剤、ポリアクリルアミド、カチオン化澱粉等の乾燥紙力剤、ポリアミドアミンエピクロロヒドリン等の湿潤紙力剤を添加することができる。また、填料の歩留まりをさら

に高める目的で、公知の無機凝集剤(硫酸バンド等)や有機高分子系凝集剤を添加することもでき、公知の高歩留まりシステム(例えば、ハイドロコールシステム、コンボジルシステム等)を併用することもできる。

[0044] また、近年、紙用嵩高剤を内填して紙の嵩高化が図られている。この嵩高剤は紙の紙力や剛度を低下させるものが殆どであり、このような嵩高剤を含有し、紙力や剛度が低下してしまう紙へ本発明を適用すると、紙力と剛度付与の効果が大きく、嵩高でありながらジャムトラブルや紙粉発生を抑えることができる。

本発明の紙では、前述の内添薬品の他に、紙用嵩高剤を内添し紙中に含有させることができる。この紙用嵩高剤を具体的に化合物で例示すると、油脂系非イオン界面活性剤、糖アルコール系非イオン活性剤、糖系非イオン界面活性剤、多価アルコール型非イオン界面活性剤、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物、高級アルコール又は高級脂肪酸のポリオキシアルキレン付加物、高級脂肪酸エステルのポリオキシアルキレン付加物、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物のポリオキシアルキレン付加物、脂肪酸ポリアミドアミン、直鎖状脂肪酸モノアミド、不飽和脂肪酸モノアミド、不飽和脂肪酸ジアミドアミン等が挙げられる。

[0045] これらの紙用嵩高剤を特許文献で例示すると、次のものが挙げられる。特許第3128248号公報記載の紙用嵩高剤、特許第3453505号公報記載の紙用嵩高剤、特許第3482336号公報記載の紙用嵩高剤、特許第3537692号公報記載の紙用嵩高剤、特許第3482337号公報記載の紙用嵩高剤、特許第2971447号公報記載の紙用嵩高剤、特許第3283248号公報記載の抄紙用紙質向上剤、特許第3387033号公報記載の乾燥効率向上剤、特許第3387036号公報記載の平滑性及び透気性向上剤、特許第3517200号公報記載の抄紙用添加剤、特開2001-248100号公報記載の抄紙用紙質向上剤、特開2003-336196号公報記載の紙質向上剤、特開2000-273792号公報記載の紙用不透明化剤、特開2002-129497号公報記載の古紙再生用添加剤、特開2002-275786号公報記載の古紙再生用添加剤、特開2002-294586号公報記載の古紙再生用添加剤、特開2002-294594号公報記載の嵩高剤、特開2003-96692号公報記載の紙用嵩高剤、特開2003-96693号記載の嵩高剤、特開2003-96694号公報記載の古紙再生用添加剤、特開2003

-96695号公報記載の古紙再生用添加剤、特開2003-171897号公報記載の紙厚向上剤、特開2003-247197号公報記載の紙用嵩高剤、特開2003-253588号公報記載の紙用嵩高剤、特開2003-253589号公報記載の紙用嵩高剤、特開2003-253590号公報の紙用嵩高剤、特開2003-328297号公報記載の紙用低密度化剤、特開2003-313799号公報記載の紙用低密度化剤、特開2004-11058号公報記載の抄紙用添加剤、特開2004-27401号公報記載の紙用低密度化剤、特開2004-115935号公報記載の紙用低密度化剤、特開2004-76244号公報記載の紙用嵩高剤、特開2004-176213号公報記載の紙用改質剤、特許第3521422号公報記載の紙用柔軟化剤、特開2002-275792号公報記載の嵩高柔軟化剤、特開2002-275792号公報記載の製紙用嵩高サイズ剤、特開2003-286692号公報記載の紙用嵩高剤、特開2004-270074号公報記載の製紙用嵩高剤組成物、特開2004-285490号公報記載の製紙用嵩高剤。特開2004-339629号公報記載の紙用嵩高剤、2005-54330号公報記載の嵩高剤、特開2005-68592号公報記載の嵩高剤。

嵩高剤は、通常、原料パルプに対して0.2～20固形分重量%の範囲で添加されている。0.2固形分重量%未満では低密度化の効果が小さく、20固形分重量%を超えて添加しても、嵩高効果が頭打ちとなるため、意味がなく、コスト的にも実用できないからである。嵩高剤の添加場所は、原料ミキサー以降、本発明の無機粒子、上記処理剤から成る混合スラリーや、他の填料を添加する以前が好ましい。

[0046] ・塗工層

印刷用塗工紙を製造する場合は、上記の方法で得られた原紙に主に顔料と接着剤からなる塗工層を通常設ける。塗工層に用いる顔料としては、従来から紙の塗工顔料として用いられるものを使用することができる。これらの顔料の種類としては、クレー、カオリン、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、珪酸、珪酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイト等の無機顔料又はプラスチックピグメント等の有機顔料が挙げられる。これらの顔料は、必要に応じて単独又は2種類以上併用して使用できる。

[0047] 本発明において用いることのできる接着剤は、塗工紙用に従来から用いられている

、スチレン・ブタジエン系、スチレン・アクリル系、エチレン・酢酸ビニル系、ブタジエン・メチルメタクリレート系、酢酸ビニル・ブチルアクリレート系等の各種共重合体、あるいはポリビニルアルコール、無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メチルメタクリレート系共重合体等の合成接着剤、カゼイン、大豆タンパク、合成タンパク等のタンパク質類、酸化澱粉、カチオン化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉又はヒドロキシエチルエーテル化澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース又はヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体等のから、1種以上を適宜選択して使用することができる。

これらの接着剤は、顔料100重量部に対して、5～35重量部の範囲で使用されることが好ましい。35重量部を越える場合は、塗料の粘度が高くなり、配管やスクリーンを通過しづらくなるといった操業性の問題が生じる等のデメリットが生じ好ましくない。また、5重量部未満の場合は、十分な表面強度が得られず好ましくない。

本発明の塗工液には、助剤として分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤、染料、蛍光染料等の通常使用される各種助剤を使用することができる。

[0048] 本発明において、調整された塗工液を原紙に塗工する方法については、特に限定される物ではなく、公知の塗工装置を用いることができる。例えばブレードコーター、バーコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、リバーシブルコーター、カーテンコーターサイズプレスコーター又はゲートロールコーター等が挙げられる。これらを用いて、一層もしくは二層以上を原紙上に片面あるいは両面塗工する。片面あたりの塗工量は $3\text{g}/\text{m}^2 \sim 25\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $5\text{g}/\text{m}^2 \sim 15\text{g}/\text{m}^2$ である。片面あたりの塗工量が $3\text{g}/\text{m}^2$ より少ない場合、十分な原紙被覆性が得られず、インキ着肉性に劣る。

湿潤塗工層を乾燥させる手法としては、例えば、蒸気加熱ヒーター、ガスヒーター、赤外線ヒーター、電気ヒーター、熱風加熱ヒーター、マイクロウェーブ又はシリンダードライヤー等の通常の方法が用いられる。

[0049] 本発明における印刷用塗工紙は、乾燥後、必要に応じて、後加工であるスーパーカレンダー、高温ソフトカレンダー等の仕上げ工程によって平滑性を付与することが可能である。

[0050] ・各用紙の諸物性

本発明によって得られる紙の諸物性は、それぞれの用途に応じて適宜設計すればよく特に限定されるものではないが、オフセット印刷用中性新聞用紙の場合は、例えば坪量が $37\sim 52\text{g}/\text{m}^2$ の範囲が望ましい。クリア塗工印刷用紙の場合は、例えば密度が $0.3\sim 0.9\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲が望ましい。電子写真用転写紙の場合は、例えば坪量が $40\sim 80\text{g}/\text{m}^2$ の範囲が望ましく、インクジェット記録共用紙としても使用できる。印刷用塗工紙の場合は、例えば密度が $0.4\sim 1.3\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲が望ましい。また、これら各用紙の平滑度、摩擦係数などは通常のレベルであれば良い。

[0051] なお、本明細書の開示において「本発明」とあるのは「本発明の実施態様」の意であり、それぞれの記載が本発明自体を制限する意図ではない。また、本明細書の開示において記載のない条件や要素に関しては当業者であれば通常容易に実施できるものである。

実施例

[0052] 以下、本発明は紙全般に関するものだが、代表例としてオフセット印刷用新聞用紙、クリア塗工印刷用紙、電子写真用転写紙、印刷用塗工紙の実施例及び比較例をあげて以下具体的に説明する。当然のことながら、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の部または％は特に断りのない限り重量部または重量％を示す。

(1) 予備凝集填料調整方法

予備凝集填料はスタティックミキサーを用いて水に処理剤と填料を混合することで得た。尚、填料および予備凝集填料の平均粒子径はマルバーン (Malvern Instruments) 社製マスターサイザー2000によって測定した。測定原理はレーザー回析法である。

以下では、本発明の複合化PAMの原材料としての両性またはカチオン性アクリルアミド系共重合体 (PAM-1、PAM-2)、アニオン性アクリルアミド系共重合体 (PAM-3) の合成例を述べる。

[0053] [PAM-1] (合成例1)

水670部、50%アクリルアミド水溶液262部、60%メタクリロイロキシエチルジメチ

ルベンジルアンモニウムクロライド18.6部、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド9.2部、イタコン酸3.9部、メチレンビスアクリルアミド0.1部、アリルスルホン酸ナトリウム0.5部の混合物を10%硫酸を用いてpH3に調整した。

次いで、温度を60℃に昇温し、2%過硫酸アンモニウム水溶液16部、2%亜硫酸ソーダ水溶液4部を添加して、温度60～85℃で3時間反応させ、PAM-1を得た。

[0054] [PAM-2](合成例2)

水670部、50%アクリルアミド水溶液262部、60%メタクリロキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド40.5部、ジメチルアミノエチルメタクリレート18.9部、98%アクリル酸6.2部、メタリルスルホン酸ナトリウム0.5部の混合物を10%硫酸を用いてpH3に調整した。

次いで、温度を60℃に昇温し、2%過硫酸アンモニウム水溶液16部、2%亜硫酸ソーダ水溶液4部を添加して、温度60～85℃で3時間反応させ、PAM-2を得た。

[0055] [PAM-3](合成例3)

水670部、50%アクリルアミド水溶液262部、98%アクリル酸33.2部、アリルスルホン酸ナトリウム0.5部の混合物を10%硫酸を用いてpH3に調整した。

次いで、温度を60℃に昇温し、2%過硫酸アンモニウム水溶液16部、2%亜硫酸ソーダ水溶液4部を添加して、温度60～85℃で3時間反応させ、PAM-3を得た。

[0056] 次に、上記合成例1で得られたPAM-1(両性PAM)とアニオン性多糖類(CMC)とを混合調整し、複合化PAM-C1を製造する例を述べる。

また、アニオン性多糖類を使用せず、上記合成例2、3で得られたPAM-2(カチオン性PAM)とPAM-3(アニオン性PAM)とを混合調整し、PAM-C2を製造する例を述べる。

[複合化PAM1 (PAM-C1)]

CMC(アニオン性多糖類:A成分)と両性PAM-1(B成分)をそれぞれ1%溶液としてA/B=15/85の重量比で水系で混合し、PAM-C1(複合化PAM1)を得た。

[0057] [複合化PAM2 (PAM-C2)]

アニオン性多糖類(CMC)を使用せずに、カチオン性PAM(PAM-2:B成分)とアニオン性PAM(PAM-3:非B成分)をPAM-2/PAM-3=85/15の重量比で水系で混

合し、PAM-C2(複合化PAM2:なお、「複合化」は成分A(アニオン性多糖類)と成分B(両性／カチオン性PAM)の複合体を意味するので、厳密にはアニオン性多糖類を使用しないPAM-C2は複合化PAMではないが、後述する表の記載の都合上、複合化PAMと称する)を得た。

[0058] 次に複合化PAMと填料を混合した予備凝集填料の調整方法を示す。

[予備凝集填料1]

填料を重質炭酸カルシウム(平均粒子径 $1.5\mu\text{m}$)、処理剤を複合化PAM-C1とし、重質炭酸カルシウム／PAM-C1=100／0.7の混合比で予備凝集させ、平均粒子径 $27\mu\text{m}$ の予備凝集填料を得た。

[0059] [予備凝集填料2]

填料を軽質炭酸カルシウム(ロゼッタ型、平均粒子径 $3\mu\text{m}$)、処理剤を複合化PAM-C1とし、重質炭酸カルシウム／PAM-C1=100／0.7の混合比で予備凝集させ、平均粒子径 $38\mu\text{m}$ の予備凝集填料を得た。

[0060] [予備凝集填料3]

填料を軽質炭酸カルシウム(ロゼッタ型、平均粒子径 $3\mu\text{m}$)、処理剤を複合化PAM-C1とし、軽質炭酸カルシウム／PAM-C1=100／0.2の混合比で予備凝集させ、平均粒子径 $14\mu\text{m}$ の予備凝集填料を得た。

[0061] [予備凝集填料4]

填料を軽質炭酸カルシウム(ロゼッタ型、平均粒子径 $3\mu\text{m}$)、処理剤を複合化PAM-C1とし、軽質炭酸カルシウム／PAM-C1=100／2.5の混合比で予備凝集させ、平均粒子径 $41\mu\text{m}$ の予備凝集填料を得た。

[0062] [予備凝集填料5]

填料を軽質炭酸カルシウム(ロゼッタ型、平均粒子径 $3\mu\text{m}$)、処理剤を複合化PAM-C1とし、軽質炭酸カルシウム／PAM-C1=100／0.05の混合比で予備凝集させ、平均粒子径 $8\mu\text{m}$ の予備凝集填料を得た。

[0063] [予備凝集填料6]

填料を軽質炭酸カルシウム(ロゼッタ型、平均粒子径 $3\mu\text{m}$)、処理剤を複合化PAM-C2とし、軽質炭酸カルシウム／PAM-C2=100／0.7の混合比で予備凝集させ、平

均粒子径 $8\mu\text{m}$ の予備凝集填料を得た。

[0064] [予備凝集填料7]

填料を軽質炭酸カルシウム(ロゼッタ型、平均粒子径 $3\mu\text{m}$)、処理剤をCMCとし、軽質炭酸カルシウム/CMC=100/0.7の混合比で予備凝集させ、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の予備凝集填料を得た。

オフセット印刷用新聞用紙

[0065] 原料パルプのスラリー(DIP/TMP/NKP=70/15/15、カチオン要求量 $77\mu\text{eq/l}$)に予備凝集填料を以下の実施例、比較例に示した量になるように添加し、ギャップフォーマー型抄紙機にて抄速1,600m/分で坪量 40.5g/m^2 の新聞印刷用原紙を中性抄造し、オンマシンのゲートロールコーターで、表面処理剤(表面紙力剤及び/または表面サイズ剤)を両面で 0.6g/m^2 になるように塗工し、オフセット印刷用中性新聞用紙を得た(実施例1~7、比較例1~6)。このオフセット印刷用中性新聞用紙について、オフセット輪転機による印刷試験で断紙、紙粉、着肉の評価を行った。

[0066] (1)断紙、紙粉、着肉の評価方法

東芝オフセット輪転機を用い、印刷速度900rpmで墨単色印刷を行い、6万部印刷した時の断紙回数をカウントした。紙粉については、6万部印刷後のブランケット上に堆積している紙粉をかきとり、その重量を測定し、 100cm^2 あたりの重量で表した。また、インキの着肉を目視で評価した(優:◎、良:○、やや劣:△、劣:×)。湿し水の膜厚は $0.9\mu\text{m}$ とした。評価結果は表1に示す。

(2)紙中灰分(重量%)の測定方法

JIS P 8251(対応ISO 1762)に準拠して測定し、灰化は 525°C 、2時間で行った。(以下、全ての実施例比較例において同じ。)

[0067] [実施例1]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤としてヒドロキシエチル化澱粉を塗工し、紙中填料率が15%のオフセット印刷用中性新聞用紙を得た。

[0068] [実施例2]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤としてヒドロキシエチル化澱粉を塗工し、紙中填料率が30%のオフセット印刷用中性新聞用紙を得た。

[0069] [実施例3]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料1をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤としてヒドロキシエチル化澱粉を塗工し、紙中填料率が15%のオフセット印刷用中性新聞用紙を得た。

[0070] [実施例4]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料4をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤としてヒドロキシエチル化澱粉を塗工し、紙中填料率が15%のオフセット印刷用中性新聞用紙を得た。

[0071] [実施例5]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料3をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤としてヒドロキシエチル化澱粉を塗工し、紙中填料率が15%のオフセット印刷用中性新聞用紙を得た。

[0072] [実施例6]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として酸化澱粉を塗工し、紙中填料率が15%のオフセット印刷用中性新聞用紙を得た。

[0073] [実施例1-1]

表面処理剤として、ヒドロキシエチル化澱粉に対しカチオン性表面サイズ剤(アクリルエステル100部とメタクリル酸ジメチルアミノエチルの4級化(塩)25部との共重合体)を20固形分重量%添加した塗液を塗工した以外は、実施例1と同様にしてオフセット印刷用中性新聞用紙を得た。

[0074] [比較例1]

原料パルプのスラリーに、前記の予備凝集填料2用の軽質炭酸カルシウムと複合化PAMとをヘッドボックスで別々に添加した紙料を抄紙し、表面処理剤としてヒドロキシエチル化澱粉を塗工し、紙中填料率が15%のオフセット印刷用中性新聞用紙

を得た。なお、軽質炭酸カルシウムと複合化PAMの比率は予備凝集填料2の比率と同じとした。

[0075] [比較例2]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤としてヒドロキシエチル化澱粉を塗工し、紙中填料率が2%のオフセット印刷用中性新聞用紙を得た。

[0076] [比較例3]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤としてヒドロキシエチル化澱粉を塗工し、紙中填料率が50%のオフセット印刷用中性新聞用紙を得た。

[0077] [比較例4]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料5をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤としてヒドロキシエチル化澱粉を塗工し、紙中填料率が15%のオフセット印刷用新聞用紙を得た。

[0078] [比較例5]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料6をヘッドボックス添加した紙料を抄紙し、表面処理剤としてヒドロキシエチル化澱粉を塗工し、紙中填料率が15%のオフセット印刷用新聞用紙を得た。

[0079] [比較例6]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料7をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤としてヒドロキシエチル化澱粉を塗工し、紙中填料率が15%のオフセット印刷用新聞用紙を得た。

[0080] [表1]

	原料 パルプ	種類 No	粒径 μm	予備凝集填料			固形分 重量比	表面処理剤	オフセット印刷機印刷結果			原紙 紙中灰分 %
				填料	複合化PAM 複合化PAM (A) / (B) 比	処理剤 複合化PAM (A) / (B) 比			断紙回数 回/5万部	紙粉量 $\text{mg}/100\text{cm}^2$	着肉評価	
実施例 1	DIP/TMP/NKP =70/15/15 カチオン 要求量 77 $\mu\text{eq/l}$	2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	ヒドロキシエチル化澱粉	0	7	○	15
実施例 2		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	ヒドロキシエチル化澱粉	0	11	◎	30
実施例 3		1	27	重質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	ヒドロキシエチル化澱粉	0	5	○	15
実施例 4		4	41	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/2.5	ヒドロキシエチル化澱粉	0	13	◎	15
実施例 5		3	14	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.2	ヒドロキシエチル化澱粉	0	16	○	15
実施例 6		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	酸化澱粉	0	26	○	15
実施例 1-1		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	ヒドロキシエチル化澱粉 カチオン性表面サイズ剤	0	6	○	15
比較例 1		—	—	軽質炭酸カルシウムと PAM-C1を別添加	15/85	15/85	100/0.7	ヒドロキシエチル化澱粉	2	82	○	15
比較例 2		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	ヒドロキシエチル化澱粉	0	5	×	2
比較例 3		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	ヒドロキシエチル化澱粉	11	124	○	50
比較例 4		5	8	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.05	ヒドロキシエチル化澱粉	4	79	○	15
比較例 5		6	8	軽質炭酸カルシウム	PAM-C2	0/100	100/0.7	ヒドロキシエチル化澱粉	2	48	○	15
比較例 6		7	5	軽質炭酸カルシウム	CMC	100/0	100/0.7	ヒドロキシエチル化澱粉	1	39	○	15

[0081] 本発明の実施例では、断紙回数、紙粉、着肉評価がいずれも良好であることがわかる。実施例1と比較例1との比較から、予備凝集填料を添加したほうが填料と処理

剤とを別添加する方法よりも紙の強度が上がり、断紙や紙粉の発生が少ないことがわかる。実施例1、2と比較例2、3との比較から、オフセット印刷用中性新聞用紙の紙中灰分が3%未満ではインキの着肉に劣り、紙中灰分40%を超えると断紙が起きやすく、しかも紙粉量も多いため、いずれも実用できないことがわかる。比較例4は予備凝集填料の粒径が小さく、また複合化PAMの添加量が少ないため、強度低下により断紙、紙粉が発生した。比較例5、6の結果から、複合化PAMを成分(A)あるいは成分(B)のみで調整することによっては、強度の向上効果が小さく、いずれもオフセット印刷適性に劣ることがわかる。

クリア塗工印刷用紙

[0082] 原料パルプのスラリー(NKP/LKP/TMP/GP/DIP=10/10/40/30/10、カチオン要求量 $28 \mu \text{eq/l}$)に予備凝集填料を以下の実施例、比較例に示した量になるように添加し、オントップ型抄紙機にて抄速800m/分で坪量 60.0g/m^2 のクリア塗工印刷用紙を抄造し、オンマシンのゲートロールコーターで表面処理剤(表面紙力剤及び/または表面サイズ剤)を両面で 1.3g/m^2 になるように塗工し、クリア塗工印刷用紙を得た(実施例7~12、比較例7~12)。このクリア塗工印刷用紙について、オフセット印刷機による印刷試験で、層間剥離回数、紙粉量の測定、印刷面感の評価を行った。

[0083] (1)層間剥離、紙粉量、印刷面感の評価方法

枚葉オフセット印刷機(KOMORI社PERFECTOR44)を用い、四六判横目通紙で8500枚/時の速度で、両面モノクロ印刷を行い、1000枚印刷したときの層間剥離枚数をカウントした。また、紙粉については、1000枚印刷終了後のブランケット上に堆積している紙粉をかきとり、その重量を測定し、 100cm^2 あたりの重量で現した。さらに、印刷面感を目視で評価した(優:◎、良:○、やや劣:△、×:劣)。評価結果は表2に示す。

[0084] [実施例7]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が15%のクリア塗工印刷用紙を得た。

[0085] [実施例8]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が30%のクリア塗工印刷用紙を得た。

[0086] [実施例9]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料1をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中填料率が15%のクリア塗工印刷用紙を得た。

[0087] [実施例10]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料4をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が15%のクリア塗工印刷用紙を得た。

[0088] [実施例11]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料3をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が15%のクリア塗工印刷用紙を得た。

[0089] [実施例12]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤としてヒドロキシエチル化澱粉を塗工し、紙中填料率が15%のクリア塗工印刷用紙を得た。

[0090] [比較例7]

原料パルプのスラリーに、前記の予備凝集填料2用の軽質炭酸カルシウムと複合化PAMとをヘッドボックスで別々に添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が15%のクリア塗工印刷用紙を得た。なお、軽質炭酸カルシウムと複合化PAMの比率は予備凝集填料2の比率と同じとした。

[0091] [比較例8]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が3%のクリア塗工印刷用

紙を得た。

[0092] [比較例9]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が50%のクリア塗工印刷用紙を得た。

[0093] [比較例10]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料5をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が15%のクリア塗工印刷用紙を得た。

[0094] [比較例11]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料6をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が15%のクリア塗工印刷用紙を得た。

[0095] [比較例12]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料7をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が15%のクリア塗工印刷用紙を得た。

[0096] [表2]

	原紙	種類	粒径 μm	予備凝集填料				表面処理剤	枚葉オフセット印刷機印刷結果		原紙 紙中灰分 %
				種類	填料	複合化PAM (A)／(B)比	複合化PAM 中の (A)／(B)比		層間剥離 枚数 枚/1000枚	紙粉量 mg/100cm ²	
実施例7		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	熱変性澱粉	0	13	15
実施例8		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	熱変性澱粉	0	25	30
実施例9		1	27	重質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	熱変性澱粉	0	12	15
実施例10		4	41	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/2.5	熱変性澱粉	0	15	15
実施例11		3	14	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.2	熱変性澱粉	0	21	15
実施例12	NKP/LKP/ TMP/GP/DIP =10/10/ 40/30/10 カチオン 要求量 28μeq/l	2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	ヒドロキシエチル化澱粉	0	9	15
比較例7		—	—	軽質炭酸カルシウムと PAM-C1を別添加		15/85	100/0.7	熱変性澱粉	15	67	15
比較例8		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	熱変性澱粉	0	6	3
比較例9		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	熱変性澱粉	43	184	50
比較例10		5	8	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.05	熱変性澱粉	5	91	15
比較例11		6	8	軽質炭酸カルシウム	PAM-C2	0/100	100/0.7	熱変性澱粉	11	38	15
比較例12		7	5	軽質炭酸カルシウム	CMC	100/0	100/0.7	熱変性澱粉	6	33	15

[0097] 実施例7～12では、層間剥離枚数、紙粉、印面評価がいずれも良好であることがわかる。実施例7と比較例7との比較から、予備凝集填料を添加したほうが填料と処

理剤とを別添加する方法よりも紙の強度が上がり、層間剥離や紙粉の発生が少ないことがわかる。実施例7、8と比較例8、9との比較から、クリア塗工印刷用紙の紙中灰分が5%未満では印刷面感が悪く、紙中灰分40%を超えると層間剥離が起きやすく、しかも紙粉量も多いため、いずれも実用できないことがわかる。比較例10は予備凝集填料の粒径が小さく、また複合化PAMの添加量が少ないため、強度低下により層間剥離、紙粉が生じた。比較例11、12の結果から、複合化PAMを成分(A)あるいは成分(B)のみで調整することによっては、強度の向上効果が小さく、いずれもオフセット印刷適性が劣ることがわかる。

電子写真用転写紙原紙

[0098] 上記予備凝集填料を調製した後、原料パルプのスラリー(LKP/DIP=70/30、カチオン要求量 $18\mu\text{eq/l}$)に予備凝集填料を以下の実施例、比較例に示した量になるように添加し、オントップフォーマー型抄紙機にて抄速 1000m/分 で、坪量 64.0g/m^2 の電子写真用転写紙原紙を抄造し、オンマシンのシムサイザーで表面処理剤(表面紙力剤及び/または表面サイズ剤)を 1.5g/m^2 、及び塩化ナトリウム(導電剤)を 0.05g/m^2 になるように両面で塗工し、電子写真用転写紙を得た(実施例13~17、比較例13~18)。この電子写真用転写紙について、裂断長及び、コピー機による印字試験で、ピール発生枚数、ジャム回数及び紙粉量の測定を行った。

[0099] <測定項目>

(1) 裂断長: JIS P 8113に準拠

(2) ジャム回数、紙粉量、印字の評価方法

富士ゼロックス製複写機Vivace555を用い、A4横目通紙で55枚/分の速度で、モノクロ印字を行い、1000枚印字した時のジャム発生回数をカウントし、紙粉量を測定した。印字評価はトナーの転写度合いを目視評価にて行った。評価結果は表1(○: 良、△: やや良、×: 不良)に示す。

(3) ピールの評価方法

富士ゼロックス製複写機DC135を用い、A4横目通紙で135枚/分の速度で、モノクロ印字を行い、1000枚印字した時のピール発生枚数をカウントした。評価結果は表3に示す。

[0100] [実施例13]

原料パルプスラリーに前記予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が15%の電子写真用転写紙を得た。

[0101] [実施例14]

原料パルプスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が30%の電子写真用転写紙を得た。

[0102] [実施例15]

原料パルプスラリーに前記の予備凝集填料1をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が15%の電子写真用転写紙を得た。

[0103] [実施例16]

原料パルプスラリーに前記の予備凝集填料4をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が15%の電子写真用転写紙を得た。

[0104] [実施例17]

原料パルプスラリーに前記の予備凝集填料3をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が15%の電子写真用転写紙を得た。

[0105] [比較例13]

原料パルプスラリーに、前記の予備凝集填料2用の軽質炭酸カルシウムと複合化PAMとをヘッドボックスで別々に添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が15%の電子写真用転写紙を得た。なお、軽質炭酸カルシウムと複合化PAMの比率は予備凝集填料2の比率と同じとした。

[0106] [比較例14]

原料パルプスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が2%の電子写真用転写紙

を得た。

[0107] [比較例15]

原料パルプスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が50%の電子写真用転写紙を得た。

[0108] [比較例16]

原料パルプスラリーに前記の予備凝集填料5をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が15%の電子写真用転写紙を得た。

[0109] [比較例17]

原料パルプスラリーに前記の予備凝集填料6をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が15%の電子写真用転写紙を得た。

[0110] [比較例18]

原料パルプスラリーに前記の予備凝集填料7をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、表面処理剤として熱変性澱粉を塗工し、紙中灰分が15%の電子写真用転写紙を得た。

[0111] [表3]

	原料 パルプ	予備凝集填料					複写機搬送性結果					原紙 紙中灰分 %	
		種類	粒径 μm	填料	処理剤 複合化PAM	複合化PAM の (A)/(B)比	固形分 重量比 填料/処理剤	裂断長 km	ジャム 発生回数 回	紙粉量 mg	ピール 発生枚数 枚		印字評価
実施例13	LKP/DIP =70/30 カチオン 要求量 18μeq/l	2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	6.8	0	12	0	○	15
実施例14		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	6.5	0	22	0	○	30
実施例15		1	27	重質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	6.9	0	16	0	○	15
実施例16		4	41	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/2.5	7.0	0	18	0	○	15
実施例17		3	14	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.2	6.6	0	25	0	○	15
比較例13		—	—	軽質炭酸カルシウムと PAM-C1を別添加		15/85	100/0.7	5.9	7	55	10	○	15
比較例14		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	7.5	0	5	0	×	2
比較例15		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.7	4.3	多発	95	14	△	50
比較例16		5	8	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15/85	100/0.05	5.6	14	34	3	○	15
比較例17		6	8	軽質炭酸カルシウム	PAM-C2	0/100	100/0.7	6.1	5	47	0	○	15
比較例18		7	5	軽質炭酸カルシウム	CMC	100/0	100/0.7	5.8	0	50	4	○	15

[0112] 実施例13～17では、紙の強度、ピール発生枚数、ジャム回数、紙粉量がいずれも

良好であることがわかる。実施例13と比較例13との比較から、予備凝集填料を添加した方が填料と処理剤とを別添加する方法よりも紙の強度が向上することがわかる。また、剛度が向上するため、ジャムトラブルも発生しないことがわかる。さらに、実施例13、14と比較例14、15との比較から、電子写真印刷用紙の紙中灰分が3%未満では印字評価が悪く、紙中灰分40%を超えるとジャム回数が多く、さらに紙粉量も多い。比較例16は、予備凝集填料の粒径が小さく、また複合化PAMの添加量が少ないため、剛度低下によりジャムトラブルが発生した。また、比較例17、18の結果から、複合化PAMを成分(A)又は成分(B)のみで調整することによって、強度及び剛度の向上効果が小さく、いずれも複写適性が劣ることがわかった。

印刷用塗工紙

[0113] 原料パルプのスラリー(LKP/NKP/DIP=75/15/10、カチオン要求量 $14 \mu \text{eq/l}$)に予備凝集填料を以下の実施例、比較例に示した量になるように添加し、オントップ型抄紙機にて抄速1000m/分で坪量 50.0g/m^2 の塗工原紙を抄造し、オンマシンのゲートロールコーターで塗工液1を両面で 6g/m^2 塗工し乾燥した後、オフマシンのブレードコーターで塗工液2を両面で 16g/m^2 塗工し乾燥し印刷用塗工紙を得た(実施例18～22、比較例19～23)。この印刷用塗工紙について、オフセット印刷機による印刷試験で、層間剥離回数、紙粉量の測定を行った。

[0114] (1)層間剥離、紙粉量、印刷面感の評価方法

オフセット輪転機(東芝社B2T-600)を用い、880mm幅の巻取りを600rpmの速度で、両面カラー印刷を行い、ヒートセット方式で2万部印刷し、100部当たりのプリスター発生回数を測定した。また、印刷終了後のブランケット堆積紙粉をブランケット10cm×10cm四方あたりの紙粉採取量を測定した。さらに、印刷面感を目視で評価した(優:◎、良:○、やや劣:△、×:劣)。評価結果は表4に示す。

[0115] (塗工液1)

微粒重質炭酸カルシウム(ファイマテック社製FMT-90)100部からなる顔料スラリーに、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉(ペンフォード社製 PG295)を25部添加後、さらに水を加えて固形分濃度50%の塗工液1を得た。

[0116] (塗工液2)

微粒カオリン(J.M.Huber社製Japangloss)40部、微粒重質炭酸カルシウム(ファイマテック社製FMT-90)60部からなる顔料100部に、分散剤としてポリアクリル酸ソーダを添加して(対無機顔料 0.2部)セリエミキサーで分散し、固形分濃度70%の顔料スラリーを調整した。このようにして得られた顔料スラリーに、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス(ガラス転移点温度20℃、ゲル含量85%)10部、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉(ペンフォード社製 PG295)6部を加えた後、さらに水を加えて固形分濃度60%の塗工液2を得た。

[0117] [実施例18]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が15%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液1を両面塗工量が $6\text{g}/\text{m}^2$ となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液2を両面塗工量 $16\text{g}/\text{m}^2$ となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

[0118] [実施例19]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が30%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液1を両面塗工量が $6\text{g}/\text{m}^2$ となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液2を両面塗工量 $16\text{g}/\text{m}^2$ となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

[0119] [実施例20]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料1をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中填料率が15%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液1を両面塗工量が $6\text{g}/\text{m}^2$ となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液2を両面塗工量 $16\text{g}/\text{m}^2$ となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

[0120] [実施例21]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料4をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が15%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液1を両面塗工量が $6\text{g}/\text{m}^2$ となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液2を両面塗工量 $16\text{g}/\text{m}^2$ となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

[0121] [実施例22]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料3をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が15%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液1を両面塗工量が $6\text{g}/\text{m}^2$ となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液2を両面塗工量 $16\text{g}/\text{m}^2$ となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

[0122] [比較例19]

原料パルプのスラリーに、前記の予備凝集填料2用の軽質炭酸カルシウムと複合化PAMとをヘッドボックスで別々に添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が15%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液1を両面塗工量が $6\text{g}/\text{m}^2$ となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液2を両面塗工量 $16\text{g}/\text{m}^2$ となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。なお、軽質炭酸カルシウムと複合化PAMの比率は予備凝集填料2の比率と同じとした。

[0123] [比較例20]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が2%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液1を両面塗工量が $6\text{g}/\text{m}^2$ となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液2を両面塗工量 $16\text{g}/\text{m}^2$ となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

[0124] [比較例21]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が50%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液1を両面塗工量が $6\text{g}/\text{m}^2$ となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液2を両面塗工量 $16\text{g}/\text{m}^2$ となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

[0125] [比較例22]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料6をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が15%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液1を両面塗工量が $6\text{g}/\text{m}^2$ となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液2を両面塗工量 $16\text{g}/\text{m}^2$ となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

[0126] [比較例23]

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料7をヘッドボックスで添加した紙料を

抄紙し、紙中灰分が15%の塗工原紙を得た。この印刷用原紙に塗工液1を両面塗工量が $6\text{g}/\text{m}^2$ となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液2を両面塗工量 $16\text{g}/\text{m}^2$ となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

。

[0127] [表4]

	原料 パルプ	種類	粒径 μm	予備凝集填料			固形分 重量比 填料/処理剤	オフセット印刷機印刷結果		原紙 紙中灰分 %	
				填料	処理剤	複合化PAM の (A)／(B)比		プリスター 部/100部	紙粉量 mg/100cm ²		
実施例18	LKPNKP/DIP =75/15/10 カチオン 要求量 14μeq/l	No	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15 / 85	100 / 0.7	0	16	○	15
実施例19		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15 / 85	100 / 0.7	0	24	◎	30
実施例20		1	27	重質炭酸カルシウム	PAM-C1	15 / 85	100 / 0.7	0	15	○	15
実施例21		4	41	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15 / 85	100 / 2.5	0	22	◎	15
実施例22		3	14	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15 / 85	100 / 0.2	0	39	○	15
比較例19		—	—	軽質炭酸カルシウムと PAM-C1を別添加		15 / 85	100 / 0.7	13	87	○	15
比較例20		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15 / 85	100 / 0.7	0	7	△	2
比較例21		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15 / 85	100 / 0.7	75	195	○	50
比較例22		6	8	軽質炭酸カルシウム	PAM-C2	0 / 100	100 / 0.7	10	51	○	15
比較例23		7	5	軽質炭酸カルシウム	CMC	100 / 0	100 / 0.7	8	48	○	15

[0128] 実施例及び比較例の結果からみて、実施例18～22では、層間剥離回数、紙粉、

印刷面感がいずれも良好であることがわかる。実施例18と比較例19との比較から、予備凝集填料を添加した方が填料と凝集剤とを別添加する方法よりも紙の強度及び耐ブリスター性が向上することがわかる。実施例18、19と比較例20、21との比較から、印刷用塗工紙の紙中灰分が3%未満では裏抜けが大きく、平滑が低いために印面が優れないことや、紙中灰分40%を越えると、紙粉量も多く、いずれも実用できないことがわかる。比較例22、23の結果から、複合化PAMを成分(A)あるいは成分(B)のみで調整することによって、強度の向上効果が小さく、いずれも印刷適性に劣ることがわかる。

産業上の利用可能性

- [0129] 本発明における予備凝集填料を含有する紙を原紙とすることにより、剛度と強度が良好で、平滑度が高い紙を得ることができ、例えば、オフセット印刷に使用される際には、層間剥離、断紙、紙粉、ブリスター等の発生が少なく、印刷品質に優れ、また、コピー搬送時には複写機内のジャムトラブルやピールの発生がなく紙粉発生が少ない、新聞印刷用紙、クリア塗工印刷用紙、電子写真用転写紙、印刷用塗工紙等を提供することができる。

請求の範囲

- [1] (A)アニオン性多糖類と、(B)カチオン性及び／又は両性アクリルアミド系共重合体とを複合化してなる複合化アクリルアミド系共重合体により処理された填料であって、レーザー回折法による平均粒子径が $10\sim 80\mu\text{m}$ の予備凝集填料を含有し、紙中灰分が $3\sim 40$ 固形分重量％である原紙を有することを特徴とする紙。
- [2] 請求項1記載の紙であって、該原紙の上に、表面処理剤が塗工されていることを特徴とするオフセット印刷用中性新聞用の紙。
- [3] 請求項1記載の紙であって、該原紙の上に、表面処理剤が塗工されていることを特徴とするクリア塗工印刷用の紙。
- [4] 電子写真用転写紙用であることを特徴とする請求項1記載の紙。
- [5] 請求項1記載の紙であって、該原紙の上に、顔料および接着剤を含有する塗工層が設けられていることを特徴とする印刷塗工紙用の紙。
- [6] 成分(A)と成分(B)の重量比率が、 $A/B=2/98\sim 45/55$ であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の紙。
- [7] 成分(A)と成分(B)からなる複合化アクリルアミド系共重合体の添加量が、填料に対して $0.1\sim 3.0$ 固形分重量％であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の紙。
- [8] 填料が、炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の紙。
- [9] 該表面処理剤が、ヒドロキシエチル化澱粉であることを特徴とする請求項2に記載の紙。
- [10] 該表面処理剤が、ヒドロキシエチル化澱粉であることを特徴とする請求項3に記載の紙。
- [11] 坪量が、 $37\sim 52\text{g}/\text{m}^2$ であることを特徴とする請求項2に記載の紙。
- [12] 密度が、 $0.4\sim 1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項5に記載の紙。
- [13] (A)アニオン性多糖類と、(B)カチオン性及び／又は両性アクリルアミド共重合体を複合してなる複合化アクリルアミド系共重合体により処理された填料であって、レーザー回折法による平均粒子径が $10\sim 80\mu\text{m}$ の予備凝集填料を用意する工程と、該予

備凝集填料をパルプを含む紙料に対して添加し、紙中灰分が3～40固形分重量%になるように抄紙する工程と、を包含することを特徴とする紙の製造方法。

- [14] 該予備凝集填料を用意する工程は、成分(A)と成分(B)を水系で混合することにより複合化アクリルアミド系共重合体を形成する工程と、該複合化アクリルアミド系共重合体を該填料と水系で混合し該予備凝集填料を生成する工程からなることを特徴とする請求項13に記載の製造方法。
- [15] 該複合化アクリルアミド系共重合体における成分(A)と成分(B)の重量比率が $A/B = 2/98 \sim 45/55$ であることを特徴とする請求項13または14に記載の製造方法。
- [16] 該複合化アクリルアミド系共重合体を該填料に対して0.1～3.0固形分重量%添加することを特徴とする請求項13～15のいずれかに記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D21H17/67(2006.01)i, D21H17/24(2006.01)i, D21H17/45(2006.01)i, D21H19/10(2006.01)i, G03G7/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D21H11/00-27/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-505883 A (Minerals Technologies Inc.), 09 June, 1998 (09.06.98), Full text & WO 1995/032335 A1 & EP 0797704 A1	1-16
A	JP 2001-081697 A (Japan PMC Corp.), 27 March, 2001 (27.03.01), Claims (Family: none)	1-16
A	JP 2004-018323 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 22 January, 2004 (22.01.04), Claims (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 March, 2007 (13.03.07)

Date of mailing of the international search report
20 March, 2007 (20.03.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/37081 A1 (The Procter & Gamble Co.), 09 October, 1997 (09.10.97), Full text & JP 2000-507656 A & US 5700352 A1 & EP 891444 A & AU 2455097 A & BR 9708427 A & CA 2250842 A	1-16
P,A	WO 2006/100996 A1 (Harima Chemicals, Inc.), 28 September, 2006 (28.09.06), Full text & JP 2006-257606 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. D21H17/67(2006.01)i, D21H17/24(2006.01)i, D21H17/45(2006.01)i, D21H19/10(2006.01)i,
G03G7/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. D21H11/00-27/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-505883 A (ミネラルス・テクノロジーズ・インコーポレーテッド) 1998.06.09, 全文 & WO 1995/032335 A1 & EP 0797704 A1	1-16
A	JP 2001-081697 A (日本ピー・エム・シー株式会社) 2001.03.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2004-018323 A (日本製紙株式会社) 2004.01.22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.03.2007

国際調査報告の発送日

20.03.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菊地 則義

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4 S

9047

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2005年4月)

PUB-NO: WO2007086497A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 2007086497 A1
TITLE: PAPER CONTAINING
PREAGGREGATED FILLER
AND PROCESS FOR
PRODUCING THE SAME
PUBN-DATE: August 2, 2007

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ONO, KATSUMASA	JP
KUTSUWA, KOJI	JP
YOKOHARA, TOMOHIRO	JP
NONOMURA, FUMINARI	JP
WATANABE, MASAYUKI	JP
KOYAMOTO, HIROSHI	JP
CHATANI, AKINOBU	JP
KIMURA, YOSHIHARU	JP
SEZAKI, TAKAO	JP

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JUJO PAPER CO LTD	JP
HARIMA CHEMICALS INC	JP
ONO KATSUMASA	JP
KUTSUWA KOJI	JP
YOKOHARA TOMOHIRO	JP
NONOMURA FUMINARI	JP
WATANABE MASAYUKI	JP
KOYAMOTO HIROSHI	JP
CHATANI AKINOBU	JP
KIMURA YOSHIHARU	JP
SEZAKI TAKAO	JP

APPL-NO: JP2007051247

APPL-DATE: January 26, 2007

PRIORITY-DATA: JP2006017997A (January 26, 2006) , JP2006050930A (February 27, 2006) , JP2006050931A (February 27, 2006) , JP2006064981A (March 10, 2006)